

Zur Berechnung der Freien Energie einer binären flüssigen Nichtelektrolytmischung aus der Schmelzkurve

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Kohler

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Mai 1957)

Es wird am Beispiel Wasser-Dioxan gezeigt, daß die üblicherweise vernachlässigte thermodynamische Auswertung der Schmelzkurve zu wertvollen zusätzlichen Informationen über das Mischungsverhalten führen kann.

Die Grundlage für unsere Kenntnis der (*Gibbs*schen) zusätzlichen Freien Mischungsenthalpie ΔG_z binärer flüssiger Systeme von Nichtelektrolyten sind ausnahmslos Dampfdruckmessungen. Da deren Genauigkeit besonders in den Grenzgebieten geringer Konzentration einer der beiden Komponenten häufig nicht befriedigend ist, wäre es sehr wünschenswert, die Dampfdruckmessungen durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu ergänzen. Während man bei Elektrolyten beide Methoden häufig kombiniert hat, wurde dies bei Nichtelektrolyten bis jetzt leider unterlassen. Im folgenden soll am Beispiel des Systems Wasser(1)-Dioxan gezeigt werden, wie eine solche Kombination unsere Kenntnis des Mischungsverhaltens bereichern kann, und daß auch eine thermodynamische Auswertung der Schmelzkurve im Bereich höherer Konzentrationen des gelösten Stoffes noch wertvolle Anhaltspunkte zu geben vermag.

Für sehr geringe Konzentrationen an Dioxan liegen präzise Messungen der Gefrierpunktserniedrigung vor¹; diese ergeben, daß $\ln f_1$ (f_1 Aktivitätskoeffizient des in überwiegender Menge vorhandenen Wassers) streng proportional x_2^2 , aber negativ ist (Abb. 1, strichlierte Kurve). Messungen des totalen Dampfdruckes² zeigen hingegen über den ganzen Konzentrationsbereich stark positive Abweichung vom *Raoult*schen Gesetz. Wertet man die Dampfdruckmessungen für $\ln f_1$ aus, so erhält man die in Abb. 1 strichpunktierete Kurve. Dabei erfolgte die Auswertung durch numerische Integration³, für die ein Anfangspunkt ($x_2 = 0,01$, $\ln f_1 = -0,00009$) im Einklang mit den Gefrierpunktmessungen vorgegeben wurde. Die Vermutung, daß $\ln f_1$ ein Minimum aufweist und

¹ G. Scatchard und M. A. Benedict, J. Amer. Chem. Soc. 58, 837 (1936).

² A. Ninni, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A 55, 8 (1940).

³ Vgl. F. Kohler, Mh. Chem. 82, 913 (1952).

für höhere Konzentrationen x_2 stark positiv wird, wird durch andere — an sich ungenauere — Daten bestätigt, die aus Messungen der Schmelzkurve^{4, 5} berechnet wurden (Kreise und Kreuze der Abb. 1).

Die Berechnung von $\ln f_1$, genommen bei der Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels, aus der Schmelzpunktskurve erfolgte nach folgender Gleichung⁶:

$$\ln f_1 = -\frac{L''}{RT_f} \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta C_p''}{2RT_f} \frac{\Delta T^2}{T} + \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} \Delta T - \ln x_1. \quad (1)$$

Diese für beliebige Konzentrationen der Mischung geltende Gleichung hat als einzige Voraussetzung, daß die Temperaturkoeffizienten der Schmelzentropie $\Delta S'' = L''/T_f$ und von $\ln f_1$ über das in Frage kommende Temperaturintervall $T_f - T = \Delta T$ als konstant angesehen werden können. T_f ist der Schmelzpunkt der reinen Komponente 1, T derjenige der Mischung (Konzentration x_1), und alle temperaturabhängigen Größen, wie Schmelzwärme L'' , Differenz der Molwärmen von Flüssigkeit und Festkörper $\Delta C_p''$, $\ln f_1$ und dessen Temperaturableitung $\partial \ln f_1 / \partial T = -\Delta H_1 / RT^2$ (ΔH_1 partielle Mischungswärme = Verdünnungswärme), sind bei der Temperatur T_f zu nehmen.

Zu Gl. (1) kann man folgendermaßen gelangen: Der Schmelzprozeß des reinen Stoffes 1 erfolgt bei der Gleichgewichtstemperatur T_f natürlich ohne Umsatz an Freier Energie, bei jeder anderen Temperatur T ist aber damit eine Änderung der Freien Energie von

$$\Delta G'' = -\int_{T_f}^T \Delta S'' dT - \int_{T_f}^T \frac{\partial \Delta S''}{\partial T} (T - T_f) dT \quad (2)$$

verbunden. Ist T kleiner als T_f , so ist $\Delta G''$ natürlich positiv. Im Lösungs-

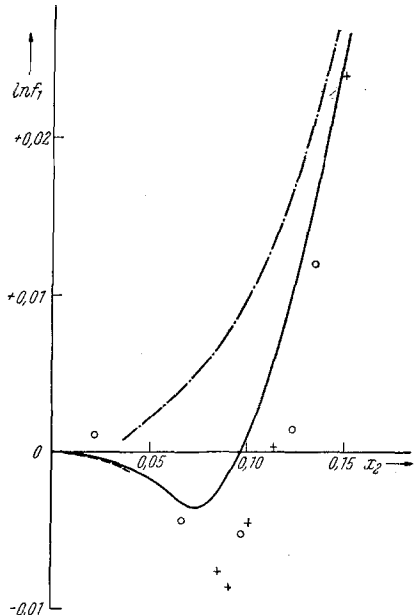


Abb. 1. Die Werte von $\ln f_1$ von Wasser (1)-Dioxan bei 0° C, wie sie sich aus Dampfdruckmessungen²⁾ (strichpunktierte Kurve) und Messungen der Schmelzpunktskurve (strichlierte Kurve¹⁾, Kreise⁴⁾ und Kreuze⁵⁾ ergeben. Die ausgezogene Kurve wurde der Berechnung von ΔG_2 zugrundegelegt

⁴ J. Gillis und A. Delaunois, Rec. trav. chim. Pays-Bas 53, 186 (1934).

⁵ F. Hovorka, R. A. Schaefer und D. Dreisbach, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2264 (1936); die in dieser Arbeit auch angegebenen Dampfdrucke sind thermodynamisch inkonsistent und wurden später berichtigt.

⁶ Während in der modernen Literatur meist nur der Fall sehr verdünnter Lösungen ($x_2 \rightarrow 0$) diskutiert wird, findet sich Gl. (1) — nur mit anderen Bezeichnungen — bereits bei W. Nernst, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 168. Stuttgart. 1926.

gleichgewicht muß $\Delta G''$ gerade durch den Gewinn an (partieller) Freier Energie ΔG_1 bei der Vermischung kompensiert werden.

$$\Delta G_1 = RT \ln x_1 + RT \ln f_1 + RT \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} (T - T_f). \quad (3)$$

Anwendung dieser Bedingung

$$\Delta G'' + \Delta G_1 = 0 \quad (4)$$

führt auf Gl. (1).

Der zweite und dritte Term auf der rechten Seite von Gl. (1) sind Korrekturterme, die erst bei höherer Konzentration 10 bis 20% von $\ln f_1$ betragen. $\Delta C_p''$ und ΔH_1 müssen daher nur mit einer Sicherheit von $\pm 20\%$ bekannt sein. In unserem Beispiel ist freilich $\Delta C_p''$ mit großer Sicherheit bekannt; für $\partial^{10} \log f_1 / \partial T$ wurde $0,0065 x_2^2$ gesetzt⁷.

Aus der Kombination von Dampfdruckmessungen und Messungen der Schmelzpunktskurve konnte hier gefolgert werden, daß $\ln f_1$ bei geringen Konzentrationen x_2 ein Minimum aufweist und dann stark positiv wird — ein verhältnismäßig ungewöhnliches Verhalten, das aus Dampfdruckmessungen allein kaum zu vermuten gewesen wäre. Dementsprechend muß $\ln f_2$, das über den gesamten Konzentrationsbereich positiv ist, bei derselben Konzentration ein Maximum aufweisen, bei der $\ln f_1$ das Minimum besitzt. Als Abschluß sind in Tabelle 1 die Werte von $\ln f_2$, $\Delta G_z = RT(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2)$ und $\Delta G_z / (x_1 x_2)$ bis zu einer Konzentration $x_2 = 0,16$ angegeben. Dabei ist die in Abb. 1 ausgezogene Kurve für $\ln f_1$ und ein aus den Dampfdruckmessungen folgender Wert $\ln f_2 = 1,25$ für $x_2 = 0,16$ vorausgesetzt.

Tabelle 1. Die Werte von $\ln f_2$, ΔG_z und $\Delta G_z / (x_1 x_2)$ (in cal/Mol) des Systems Wasser(1)-Dioxan bei 0° C für geringe Konzentrationen an Dioxan

x_2	$\ln f_2$	ΔG_z	$\Delta G_z / (x_1 x_2)$
0,02	1,410	15,16	773,3
0,04	1,470	31,28	814,6
0,07	1,501	55,22	848,2
0,10	1,456	79,43	882,6
0,13	1,361	102,17	903,3
0,16	1,250	123,22	916,8

Herrn Dr. A. Neckel danke ich für wertvolle Diskussionen.

⁷ Dieser Wert folgte aus Messungen der Mischungswärme bei 20° C und wurde nicht korrigiert; die Mischungswärmen wurden von K. Merkel, Nova Acta Leopoldina 9, 243 (1940), und von N. N. Feodos'ev, O. A. Osipov und G. K. Morozova, Zhur. Obshei Khim. 24, 1540 (1954), zitiert nach Chem. Abstr. 49, 2851 c (1955), bestimmt.